

derschlag wird nach dem Trocknen mit Benzol ausgezogen, das etwas unverändert gebliebenes Sulfon aufnimmt, und dann aus Alkohol krystallisiert. Man erhält so gelbbraune Nadelchen, welche sehr schwer löslich in Wasser, mäßig löslich in verd. Methylalkohol sind. Die Analyse zeigt, daß ein Natriumsalz und zwar sehr wahrscheinlich das Salz des Iso-naphthalinsulfon-oxy-naphthochinons, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_4O_2(OH)$, vorliegt. Die Bildung dieser Verbindung war von vornherein zu erwarten, da auch das unsubstituierte α -Naphthochinon beim Behandeln mit Natronlauge in die Oxyverbindung übergeht.

0.0213 g Sbst. verloren bei 100° 0.0006 g. — 0.0207 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0034 g Na_2SO_4 .

$C_{20}H_{11}O_5SNa + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 2.28. Gef. H_2O 2.5.

$C_{20}H_{11}O_5SNa$. Ber. Na 5.96. Gef. Na 5.32.

Schlußbemerkung: Von den hier beschriebenen Verbindungen der Isoreihe binden die meisten, im Gegensatz zu den Verbindungen der normalen Reihe, $\frac{1}{2}$ Mol. Chloroform, wenn sie aus diesem Lösungsmittel krystallisiert werden. Die Fähigkeit, mit $\frac{1}{2}$ Mol. Lösungsmittel zu krystallisieren, kommt offenbar einer großen Zahl von Verbindungen der Isoreihe zu und kann unter Umständen dazu dienen, sie als solche zu identifizieren. Charakteristisch für die Verbindungen der Isoreihe ist ferner ihr niedriger (und oft unscharfer) Schmelzpunkt.

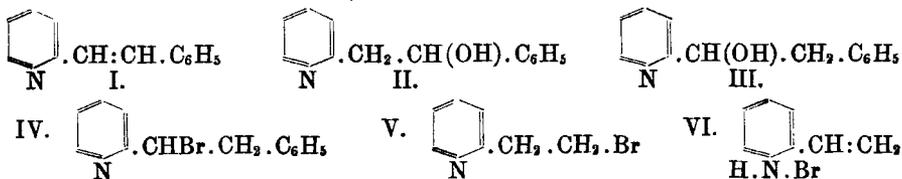
Freiburg i. B.

167. C. Râth: Über die Konstitution des α -Stilbazol-alkins von Roth¹⁾ und die Synthese des α -Stilbazol-iso-alkins.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 10. April 1924.)

Läßt man α -Picolin und Benzaldehyd bei höherer Temperatur und Gegenwart von wasser-entziehenden Mitteln aufeinander einwirken, so erhält man das α -Stilbazol (I)²⁾. Nimmt man diese Umsetzung bei niedriger Temperatur und Gegenwart von Wasser vor, so gelangt man zu dem α -Stilbazol-alkin (II) von der wahrscheinlichen unten angenommenen Konstitution. Für Zwecke einer Synthese war es für mich von Wichtigkeit, festzustellen, ob die Hydroxylgruppe des Alkins tatsächlich in Nachbarestellung zum Benzolring steht und sich nicht an dem, dem Pyridinkern benachbarten C-Atom befindet, eine Ansicht, die schon von Roth (l. c.) vertreten wurde. Um diese Frage zu entscheiden, war es erforderlich, das fragliche Alkin (II) oder sein Isomeres (III) auf einem Wege darzustellen, der durch den Verlauf der Synthese die Konstitution bestimmte.



Dieses Ziel schien am leichtesten erreichbar zu sein, indem man an das Stilbazol (I) Bromwasserstoff anlagerte. Hierbei war anzunehmen, der

¹⁾ B. 33, 3176 [1900].

²⁾ B. 21, 821 [1888].

Bromwasserstoff werde in dem Sinne addiert, daß das Brom unter dem Einfluß des sauren Phenylrestes und des basischen Pyridinkernes in die Nachbarstellung des letzteren gelenkt würde (IV).

Aus diesem Körper müßte dann durch Austausch des Halogens gegen Hydroxyl das evtl. Stilbazol-iso-alkin (III) zu gewinnen sein. Merkwürdigerweise gelang es unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nicht, eine Addition von Bromwasserstoff an das Stilbazol zu erreichen. Diese im ersten Augenblick befremdende Tatsache reiht sich jedoch zwanglos an die Beobachtung von Löffler³⁾ an, die zeigte, daß sich das ω -Brom- α -äthylpyridin (V) bei kurzem Stehen spontan unter Bromwasserstoff-Abspaltung in das bromwasserstoffsäure Salz des α -Vinyl-pyridins (VI) umlagert.

Nachdem sich dieser Weg als ungangbar zur Lösung der aufgeworfenen Frage erwiesen hatte, war das angestrebte Ziel dadurch erreichbar, daß man auf den Pyridin- α -aldehyd, $C_5H_4N \cdot CHO$, grignardiertes Benzylbromid einwirken ließ. Auf diese Weise mußte notwendigerweise ein Alkin von der Konstitution III entstehen. Der für die Umsetzung benötigte Pyridin- α -aldehyd wurde nach der Vorschrift von Lénárt⁴⁾ durch die Spaltung des α -Stilbazols (I) mittels Ozons gewonnen. Läßt man nun auf die ätherische Lösung des aus 1 Mol. Benzylbromid erhaltenen Grignard-Moleküls 1 Mol. Pyridin- α -aldehyd zutropfen, so gelingt es, aus dem Reaktionsgemisch in der üblichen Weise neben etwas Dibenzyl den gesuchten Körper zu isolieren. Das so gewonnene Stilbazol-alkin (III) besitzt den Schmp. 103—104°. Die Base krystallisiert aus Äther, in dem sie mäßig löslich ist, in derben, farblosen Würfeln im Gegensatz zum Alkin II, das aus Äther in kleinen, farblosen Blättchen erhalten wird. Ihr Schmelzpunkt zeigte, daß sie mit dem von Roth (l. c.) erhaltenen Stilbazol-alkin nicht identisch ist. Der Misch-Schmelzpunkt der beiden Basen betrug 86°, wodurch der einwandfreie Beweis für ihre Verschiedenheit erbracht war. Entsprechend diesen Tatsachen kommt demnach dem von Roth (l. c.) dargestellten Stilbazol-alkin die Konstitution II zu. Für das von mir dargestellte isomere Alkin mit der zum Pyridinkern nachbarständigen Hydroxylgruppe möchte ich daher die Bezeichnung α -Stilbazol-iso-alkin in Vorschlag bringen.

Bei der Durchführung der Versuche, die zum Teil infolge der umständlichen Darstellung des Pyridin- α -aldehyds recht langwierig waren, hat mich Hr. E. H. Lehmann in dankenswerter Weise unterstützt.

Beschreibung der Versuche.

α -Stilbazol-iso-alkin.

17 g ($1\frac{1}{2}$ Mol.) frisch destilliertes Benzylbromid wurden mit der entsprechenden Menge Magnesium-Spänen in absol. Äther unter Zufügung eines Körnchen Jod in Lösung gebracht. In die abgekühlte ätherische Lösung wurden 7.5 g (1 Mol.) Pyridin- α -aldehyd, gelöst in 50 ccm absol. Äther, zutropfen gelassen. Der Äther geriet hierbei ins Sieden. Nach einigem Stehen wurde die Reaktionsmasse mit Wasser und verd. Salzsäure versetzt. Die wäßrige, salzsaure Schicht wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und sodann mit überschüssigem Alkali versetzt. Die stark alkalisch gemachte, wäßrige Lösung wurde des öfteren mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden kurze Zeit über ge-

³⁾ B. 37, 164 [1904].

⁴⁾ B. 47, 808 [1914].

schmolzener Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein öliges Rückstand, der nach kurzem Stehen vollkommen erstarrte. Der feste Kuchen ließ sich aus Äther, in dem das Produkt mäßig löslich war, umkrystallisieren. Das α -Stilbazol-iso-alkin wurde so in derben, farblosen Würfeln vom Schmp. 104° erhalten. Der Misch-Schmelzpunkt des so gewonnenen Alkins und des nach Roth (l. c.) erhaltenen Alkins war ca. 86°.

0.1480 g Sbst.: 0.4245 g CO₂, 0.0916 g H₂O. — 0.1541 g Sbst.: 9.4 ccm N (23°, 763 mm).

C₁₃H₁₃ON. Ber. C 78.39, H 6.58, N 7.04. Gef. C 78.22, H 6.92, N 7.06.

Das Chlorhydrat der Base wurde aus absol. Alkohol, in dem es leicht löslich ist, durch vorsichtiges Fällen mit Äther in weißen, nicht hygroskopischen Blättchen vom Schmp. 152° erhalten.

0.1351 g Sbst.: 0.0791 g AgCl. — C₁₃H₁₄ONCl. Ber. Cl 15.05. Gef. Cl 14.89.

Das Pikrat der Base konnte nur als Öl erhalten werden.

168. Sven Bodfors und A. Guthe: Die Konstitution des Salipyryns.

(Eingegangen am 2. April 1924.)

Das Antipyryn hat bekanntlich eine sehr große Neigung, Additionsverbindungen sowohl mit anorganischen als auch mit organischen Körpern zu bilden. Von diesen letzteren, die besonders vom Gesichtspunkt der Therapie aus dargestellt und untersucht sind, haben mehrere in der Heilkunde allgemeine Verwendung gefunden, darunter namentlich das Salipyryn.

Dieser Körper wird in den meisten Lehrbüchern der Chemie und Pharmazie als salicylsaures Antipyryn aufgefaßt, d. h. man betrachtet das Antipyryn als eine Base und das Salipyryn einfach als das entsprechende Salz (im Sinne der Formel I). Nun ist aber bekannt, daß Antipyryn auch mit Phenolen, wie Hydrochinon, Brenzcatechin usw., wohldefinierte Additionsverbindungen gibt. Daraus ist ex analogia geschlossen worden, daß das Salipyryn kein Salz ist, sondern eine Komplexverbindung¹⁾, in welcher das Antipyryn mit der Hydroxylgruppe der Salicylsäure gekuppelt ist, wie dies Formel II andeutet.



Diese Konstitutionsfrage beansprucht besonders vom therapeutischen Standpunkt aus ein großes Interesse. Ist das Salipyryn ein Salz und das Antipyryn (wie unten gezeigt werden soll) eine sehr schwache Base, so müßte die Verbindung in verdünnter Lösung sehr stark hydrolysiert werden, und die physiologischen Wirkungen könnten nur die der beiden Komponenten sein; falls aber eine Komplexverbindung vorliegen würde, so wäre eine spezifische Salipyryn-Wirkung jedenfalls nicht ausgeschlossen²⁾.

Nun zeigt aber das in Wasser oder Alkohol gelöste Salipyryn die Reaktionen der Komponenten, und es ist uns trotz eifriger Suchens nicht gelungen, eine spezifische Salipyryn-Reaktion aufzufinden. Daraus geht hervor, daß auch im Falle einer Komplexverbindung die Affinität bei der

¹⁾ vergl. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie 2, III, 386.

²⁾ vergl. Liebreich, Therapeut. Monatshefte 1893, 180, 186.